

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 195 18 802 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 195 18 802.0  
㉑ Anmeldetag: 26. 5. 95  
㉒ Offenlegungstag: 28. 11. 96

㉓ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 L 31/04**  
C 08 L 29/04  
C 08 K 3/34  
C 08 J 3/205  
C 08 L 3/02  
C 08 J 3/18

DE 195 18 802 A 1

㉔ Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉕ Erfinder:  
Ritter, Wolfgang, Dr., 42781 Haan, DE; Jeromin, Lutz,  
Dr., 40723 Hilden, DE; Hunnius, Matthias, 12355  
Berlin, DE

㉖ Formgebend verarbeitbare Mehrstoffgemische mit verbesserter Wasserfestigkeit, hergestellt aus Polyvinylacetat und anorganischen Füllstoffen sowie Verfahren zu ihrer Gewinnung

㉗ Beschrieben wird die Herstellung eines bei Raumtemperatur festen, bei erhöhten Temperaturen formgebend verarbeitbaren Mehrstoffgemisches auf Basis Polyvinylacetat, das in Abmischung mit wenigstens anteilsweise wasserunlöslichen Füllstoff vorliegt. Erfindungsgemäß werden solche Mehrstoffgemische erhöhter Wasserfestigkeit dadurch gewonnen, daß man Polyvinylacetat und wenigstens anteilsweise wasserlösliche Alkalisilikate (Wasserglas) in Gegenwart begrenzter Mengen an Wasser bei erhöhter Temperatur der Einwirkung starker Scherkräfte unterwirft, das Mehrstoffgemisch dabei innig vermischt und wasserlösliches Alkalisilikat durch in-situ ablaufende chemische Reaktionen wenigstens anteilsweise in wasserlösliche Silikatverbindungen überführt. Hierzu kann erfindungsgemäß insbesondere vorgesehen sein Calciumionen-liefernde Komponenten im Einsatzgemisch mitzuverwenden. Die Vermischung und Abreaktion des Einsatzgemisches erfolgt zweckmäßigerweise in beheizten Extrudern im kontinuierlichen Verfahren. Das gewonnene Extrudat kann unmittelbar formgebend verarbeitet werden, es ist aber auch eine getrennte Reextrusion mit anschließender Formgebung möglich. In einer Abwandlung wird das Mehrstoffgemisch der geschilderten Art durch Mitverwendung von thermoplastischer Stärke modifiziert, die als vorgebildeter Wertstoff dem geschilderten Verfahren zugesetzt oder auch im Ablauf dieses Verfahrens in-situ aus Stärke und Plastifizierungsmitteln gebildet werden kann.

DE 195 18 802 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10. 96 602 048/110

16/29

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft das Gebiet Polymer-basierter, anorganische Füllstoffe enthaltender Mehrstoffgemische, die sich durch eine biologische Abbaubarkeit der Polymerkomponente(n) bei gleichzeitig erhöhter Wasserfestigkeit des Mehrstoffgemisches auszeichnen. Im einzelnen betrifft dabei die erfindungsgemäße Lehre das Verfahren zur Herstellung solcher Polymerblends mittels einer Reaktivextrusion von Abmischungen der organischen Polymerkomponente(n) und anorganischen Verbindungen auf Silikatbasis, den Einsatz dieses Verfahrens zur Gewinnung von Wertstoffgemischen der angegebenen Art mit erhöhter Wasserfestigkeit sowie die aus solchen Wertstoffgemischen gewonnenen Formkörper.

Dem Polyvinylacetat, dem ihm zugrundeliegenden Polyvinylalkohol und entsprechenden Mischpolymerisaten beziehungsweise partiell verseiften Polyvinylacetaten kommt im Rahmen des Ablaufs biologischer Prozesse bekanntlich die Sonderstellung der prinzipiellen biologischen Abbaubarkeit zu. Lediglich beispielhaft wird auf den nachfolgenden einschlägigen druckschriftlichen Stand der Technik verwiesen: H. Kastien et. al. "Der quantitative mikrobiologische Abbau von Lackkunstharzen und Polymerdispersionen" in farbe + lack, 7/1992, 505 bis 508 und die dort zitierte Literatur.

Bekannt ist weiterhin, daß für eine Vielzahl von Einsatzzwecken mit feinteiligen anorganischen Füllstoffen versetzte Polymerblends interessante Produkteigenschaften zeigen können. Auf Erweichungs- beziehungsweise Schmelzpunkte der jeweiligen Polymerkomponente erwärmte Stoffmischungen dieser Art können formgebend verarbeitet werden. Durch nachfolgende Abkühlung auf Umgebungstemperatur wird die ausgebildete Formgebung stabilisiert. In der Regel umhüllt dabei die erweichte beziehungsweise erschmolzene und nachfolgend abgekühlte Polymerkomponente den anorganischen feinteiligen Füllstoff in seiner Gesamtheit. Wichtige Eigenschaften, beispielsweise die Wasserfestigkeit eines solchen Mehrkomponentenmaterials, werden damit primär durch die Polymerkomponente bestimmt. Der feinteilige anorganische Füllstoff wirkt sich auf andere Eigenschaften des Mehrkomponentenmaterials aus, beispielsweise auf dessen Steife, die Dichte, Transparenz und dergleichen.

Die Wasserfestigkeit von Polymer-basierten Materialien auf Basis Polyvinylacetat ist zwar zu einem gewissen Ausmaß gegeben, dabei aber doch aufgrund der chemischen Natur dieser Polymerkomponente beschränkt. Die Estergruppierungen des Polymeren unterliegen bei Wassereinwirkung der Hydrolyse. Die als ein Hydrolyseprodukt anfallende Essigsäure ist zur Katalyse einer weiteren Esterspaltung befähigt. Die bei einem solchen hydrolytischen Angriff anfallende Polymerkomponente kennzeichnet sich durch ihren zunehmenden Gehalt an freien Hydroxylgruppen — durch entsprechende Einheiten des Polyvinylalkohols im Verlauf der Polymerkette — und ist dementsprechend zunehmend hydrophil. Das Ergebnis sind die der Fachwelt bekannten Einschränkungen in der Wasserfestigkeit Polyvinylacetatbasierter Polymere.

Es gibt eine Vielzahl von technischen beziehungsweise chemischen Ansätzen zur Erhöhung der Wasserfestigkeit eines Polymermaterials auf Basis von Estern des Polyvinylalkohols. Lediglich beispielhaft sei auf die bekannten Copolymerarten verwiesen, die neben Vinylacetateinheiten Bausteine in der Polymerkette enthalten, in denen der Vinylalkohol mit vergleichsweise langkettigen und hydrophoben Alkoholen mit beispielsweise 12 bis 18 C-Atomen verestert ist. Hier kann eine substantielle Verstärkung der Wasserfestigkeit der Polymerkomponente eingestellt werden, es kann damit aber eine Beeinträchtigung der biologischen Abbaubarkeit eines solchen Mischesters einhergehen.

Die im nachfolgenden beschriebene erfindungsgemäße Lehre geht von einer Aufgabenstellung aus, die von den bisherigen Lösungsansätzen zur Verbesserung der Wasserfestigkeit von Polymerverbindungen auf Basis Polyvinylacetat völlig abweicht. Die erfindungsgemäße Lehre geht von der überraschenden Feststellung aus, daß durch eine gezielte Herstellung des anorganische Füllstoffe enthaltenden Polymerblends unter gleichzeitiger Abreaktion wenigstens eines Anteiles ausgewählter und mitverwendeter anorganischer Füllstoffe sowie gegebenenfalls auch eines Anteiles der Polymerkomponente ein Mischgut erhalten werden kann, das die charakteristischen Stoffeigenschaften hier betroffener Wertstoffgemische beibehält, gleichzeitig aber eine erhöhte Wasserfestigkeit bei Zutritt von Wasser beziehungsweise Feuchte besitzt.

## Gegenstand der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung eines bei Raumtemperatur festen, bei erhöhten Temperaturen formgebend verarbeitbaren Mehrstoffgemisches auf Basis Polyvinylacetat, das auch anteilsweise Vinylalkohol-Bausteine im Polymermolekül enthalten kann und in inniger Abmischung mit einem anorganischen, wenigstens anteilsweise wasserunlöslichen Füllstoff beziehungsweise Füllstoffgemisch vorliegt.

Erfindungsgemäß ist dieses Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß man zur Gewinnung eines Mehrstoffgemisches erhöhter Wasserfestigkeit ein beschränkte Mengen an Wasser enthaltendes fließfähiges Gemisch von Polyvinylacetat und wenigstens anteilsweise wasserlöslichem Alkalisilikat — im nachfolgenden der Einfachheit halber als "Wasserglas" bezeichnet — bei erhöhter Temperatur und unter Einwirkung starker Scherkräfte innig vermischt, dabei das vorliegende Wasserglas wenigstens anteilsweise in wasserunlösliche Silikatverbindungen umwandelt und dabei die als Hilfsphase miteingesetzten Wasseranteile wenigstens anteilsweise aus dem Mehrstoffgemisch abzieht. In einer wichtigen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Lehre werden dem begrenzten Mengen an Wasser enthaltendem Gemisch aus Polyvinylacetat und Wasserglas Calciumionen-liefernde Zuschlagstoffe zugefügt. Hier bilden sich dann durch in-situ-Reaktion unter den im nachfolgenden im einzelnen angegebenen Verfahrensbedingungen wasserunlösliche Calciumsilikate. Die Vermischung der Einsatzstoffe und ihre in-situ-Umsetzung erfolgt vorzugsweise durch Behandlung des Mehrstoffgemisches in einem beheizten Extruder.

Gegenstand der Erfindung sind in weiteren Ausführungsformen die Verwendung dieses Verfahrens zur Gewinnung von biologisch verträglichen und bezüglich ihres organischen Anteils abbaubaren Formkörpern erhöhter Wasserfestigkeit sowie die entsprechend ausgebildeten Formkörper als solche.

Schließlich ist Gegenstand der Erfindung die Modifikation des zuvor definierten Verfahrens in der Weise, daß die Herstellung des Mehrstoffgemisches erhöhter Wasserfestigkeit in Gegenwart von thermoplastischer Stärke als zusätzliche Mischungskomponente vorgenommen wird. Hierbei kann die thermoplastische Stärke als getrennt vorgebildeter Wertstoff und/oder auch mittels in-situ-Bildung in das Mehrstoffgemisch eingearbeitet und darin bevorzugt wenigstens weitgehend homogen verteilt werden. In dieser Abwandlung erfaßt die erfindungsgemäße Lehre schließlich auch die entsprechenden thermoplastische Stärke enthaltenden Mehrstoffgemische sowie daraus hergestellte Formkörper.

#### Einzelheiten zur erfindungsgemäßen Lehre

In ihrem Kern beschreibt die erfindungsgemäße Lehre die Herstellung eines Polymerblends aus einem organischen Polymeren auf Basis Polyvinylacetat und anorganischen Verbindungen auf Silikatbasis. Die Herstellung dieses Polymerblends erfolgt auf dem Wege einer Reaktivextrusion, bei der die einzelnen Mischungskomponenten des Mehrstoffgemisches nicht nur intensiv physikalisch miteinander vermischt werden, bei diesem Verfahren werden gleichzeitig chemische Umsetzungen zwischen den Komponenten des Mehrstoffgemisches ausgelöst. Insbesondere wird in einer wichtigen Teilreaktion Polyvinylacetat und basisches Wasserglas während des Mischverfahrens miteinander umgesetzt. Unter dem Einfluß der stark basischen wäßrigen Alkalisilikatkomponente findet eine teilweise Verseifung des Polyvinylacetates statt. Es entstehen am Polymeren -entsprechende Vinylalkohol-Einheiten zusammen mit Essigsäure, die bekanntermaßen ein Fällungsmittel für wasserlösliche Silikate darstellt. Durch die Fällung des Silikates wird dieses wasserunlöslich und erhöht damit die Wasserresistenz des Blends.

Zur Verstärkung und Steuerung der Silikatfällung können dem Mehrstoffgemisch Calciumionen-liefernde Zusatzkomponenten beigegeben werden, die dann gleichzeitig durch in-situ-Reaktion zu den entsprechenden wasserunlöslichen Calciumsilikaten abreagieren. Hierdurch kann eine weitere Verbesserung der Wasserresistenz des Mehrstoffgemisches eingestellt werden.

Die erfindungsgemäße Lehre sieht dabei vor, den mechanischen Prozeß der Stoffmischung derart mit dem Ablauf der chemischen Reaktion(en) zu koppeln und zu verbinden, daß sich im fertigen Feststoffgut räumliche Zuordnungen von organischer und wasserunlöslicher anorganischer Komponente ausbilden, die eine erhöhte Schutzwirkung dieser wasserunlöslichen Mischungsanteile gegen den Wasserzutritt sicherstellen, ohne daß damit die langfristige Abbaubarkeit der Polymerkomponente auf Vinylacetat- und/oder Vinylalkohol-Basis gefährdet ist. Im einzelnen gilt hier das folgende:

Die Mischungskomponenten des erfindungsgemäßen Mehrkomponentengemisches:  
Die organische Polymerkomponente ist Polyvinylacetat, das in einer wichtigen Ausführungsform wenigstens anteilsweise als wäßrige Polyvinylacetat-Dispersion beziehungsweise -Emulsion zum Einsatz kommt. Es kann zweckmäßig sein, zusammen mit einer solchen wäßrigen Angebotsform zusätzliches festes Polyvinylacetatpulver einzusetzen. Übergeordnet ist hier der Gedanke, den insgesamt in das zu verarbeitende Mehrstoffgemisch einzuführenden Betrag an wäßriger Phase vorherbestimmen und insbesondere einschränken zu können, vgl. hierzu im nachfolgenden.

Die erfindungsgemäß mitzuverwendende anorganische Hauptkomponente ist wenigstens anteilsweise wasserlösliches Alkalisilikat. Bevorzugt ist hier der Einsatz entsprechender wasserlöslicher Natriumsilikatverbindungen, die im allgemeinen Sprachgebrauch auch als "Wassergläser" bekannt sind. Natriumsilikate der hier betroffenen Art werden durch ihre sogenannten Modulwerte gekennzeichnet, d. h. durch das Molverhältnis von Siliciumdioxid zu Alkalioxid, insbesondere Natriumoxid. Geeignet sind hier insbesondere entsprechende Wassergläser aus dem Bereich der Waschmittelchemie. Ihre Modulwerte (Molverhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ ) liegt auch für den erfindungsgemäßen Einsatz in der Regel im Bereich von 0,8 bis 4 und vorzugsweise im Bereich von 1,5 bis 3,0. Natriumwassergläser mit Modulwerten im Bereich von 1,7 bis 2,5 oder 2,7 können besonders zweckmäßig sein. Geeignet ist beispielsweise das von der Anmelderin unter dem Handelsnamen "Portil A" vertriebene Natriumwasserglasprodukt mit dem Modul von etwa 2.

Die Wasserglaskomponente wird in der bevorzugten Ausführungsform als Feststoffpulver in das Verfahren eingesetzt.

Zur Auslösung und Sicherstellung der erfindungsgemäß angestrebten chemischen Reaktion während des intensiven Vermischens der Komponenten ist eine begrenzte Menge an fließfähiger wäßriger Phase im Mischgut erforderlich. Wie bereits angegeben ist es besonders einfach, diesen intermediär benötigten Reaktanten in der Form der wäßrigen Polyvinylacetatzubereitung in das Reaktionsgemisch einzugeben. Das Wasserglaspulver löst sich während der Vermischung in der wäßrigen Phase und erzeugt ein stark basisches Milieu, wodurch eine wenigstens teilweise Verseifung des Polyvinylacetates bewirkt wird. Die dabei entstehende Essigsäure wirkt bekanntermaßen als Fällungsmittel für Silikate, das lösliche Wasserglas wandelt sich in wasserunlösliche Oligo-beziehungsweise Polysilikatstrukturen — insbesondere in die sogenannten dreidimensionalen  $\text{Q}_4$ -Strukturen — um. Das als Hilfsflüssigkeit bei der Mischung und bei der in-situ stattfindenden chemischen Umsetzung dienende Wasser kann abschließend aus dem Wertstoffgemisch abgezogen werden. Hierauf wird im nachfolgenden noch im einzelnen eingegangen.

Je nach den eingesetzten Mischungsverhältnissen an Polyvinylacetat einerseits und Wasserglas andererseits, sowie den im einzelnen gewählten Verfahrensbedingungen, kann es wünschenswert sein, die Bildung und Ausfällung unlöslicher Silikatverbindungen zusätzlich zu verstärken. Hierzu sieht die erfindungsgemäße Lehre die zusätzliche Mitverwendung von Calciumionenliefernden Mischungskomponenten vor. In Betracht kommen

hier sowohl Calciumsalze insbesondere anorganischer Säuren wie Calciumchlorid, Calciumsulfat und/oder Calciumcarbonat, vor allem aber natürlich auch Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid. Die mit der Zugabe dieser Coreaktanten verbundene verstärkte Ausfällung von wasserunlöslichen Silikatverbindungen führt zu einer weiteren Verbesserung der Wasserresistenz des fertigen Mehrkomponentengemisches.

Die Verarbeitungs- beziehungsweise Verfahrensbedingungen:

Das erfindungsgemäße Verfahren sieht in der bevorzugten Ausführungsform die kontinuierliche gleichzeitige Vereinigung von Abmischung und angestrebter chemischer Abreaktion durch Behandlung des Mehrstoffgemisches in einem Extruder vor. Insbesondere kommen dabei an sich bekannte beheizte Extruder zum Einsatz, die einerseits durch Eintrag der hohen mechanischen Vermischungsenergie und andererseits durch zusätzliche Beheizung von außen eine gesteuerte Aufheizung des Mischgutes unter Regulierung der maximalen Produkttemperaturen im Extruder ermöglichen. Bevorzugt ist es dabei, mit Guttemperaturen in der Endphase der Behandlung im Extruder im Bereich von 100°C und insbesondere leicht über 100°C zu arbeiten. Hierdurch wird es möglich in einem Endstadium der Extruderbehandlung die aus dem Mischgut auszutragenden Wasseranteile als Dampf abzuführen, wobei hier in an sich bekannter Weise, insbesondere unter Einsatz von Vakuum in der Endphase der Extruderbehandlung, gearbeitet wird. Unter dem Einsatz der intensiven Scherkräfte beim Durchsatz des Mehrstoffgemisches durch den Extruder findet nicht nur die angestrebte physikalische Vermischung der organischen und anorganischen Komponenten miteinander statt, gleichzeitig wird der Ablauf der in-situ stattfindenden chemischen gewünschten Reaktionen begünstigt und dabei offenbar eine optimierte Verteilung der wasserresistenten ausgefällten wasserunlöslichen Silikatschichten im Mischgut sichergestellt. Hier liegt gegenüber der einfachen Vermischung eines Polymeren auf Polyvinylacetatbasis und eines entsprechenden anorganischen unlöslichen Füllstoffes in Abwesenheit der erfindungsgemäß wesentlichen gleichzeitigen chemischen Reaktionsabläufe offenbar der entscheidende Unterschied.

Das aus dem Extruder abgezogene vermischte und in-situ abreagierte Mehrstoffgemisch kann als solches unmittelbar einer nachfolgenden formgebenden Verarbeitung zugeführt werden. So lassen sich beispielsweise entsprechende Pflanzschalen beziehungsweise -töpfe mit hinreichender Lebensdauer für das Aufbringen von Pflanzen in einem regelmäßig zu bewässernden Erdreich herstellen. Es kommen aber auch vielgestaltige andere Einsatzzwecke in Betracht, in denen vergleichbare Anforderungen an ein entsprechend formgestaltetes Feststoffgut gestellt werden.

Erfindungsgemäß ist es allerdings ebenso möglich das primäre Mischgut aus dem Extruder als solches wieder abzukühlen, beispielsweise nachdem die Extrudatstränge zunächst beispielsweise durch Abschlaggranulation zu einem Granulat zerkleinert worden sind. Diese Granulate können in einem Sekundärschritt wieder aufgeheizt und dann der formgebenden weiteren Verarbeitung zugeführt werden. Im Zusammenhang mit dieser Ausführungsform hat es sich als vorteilhaft gezeigt, die Mischungsverhältnisse von Wasserglas Komponente einerseits und den Calciumionen-liefernden Zusatzstoffen andererseits zu regulieren. Hierauf wird im nachfolgenden noch eingegangen.

Das Extrusionsverfahren erfolgt in an sich bekannter Weise: Es kann zweckmäßig sein die Feststoffanteile und den wäßrigen Mischungsanteil getrennt voneinander in den Extruder einzugeben. Wäßrige Polyvinylacetat-Dispersionen mit Feststoff- beziehungsweise Wasseranteilen im Bereich von etwa 50 Gew.-% können hier besonders geeignete flüssige Mischungskomponenten sein. In handelsüblichen wäßrigen Polyvinylacetat-Dispersionen liegt häufig der Gehalt der organischen Komponente bei höheren Werten. Hier kann durch einfachen Zusatz von Wasser die gewünschte Konzentration der Polyvinylacetatkomponente eingestellt werden. Sichergestellt wird damit insbesondere, daß die entsprechenden Dispersionen nicht zu dickflüssig sind. Sie können dann in einfacher Weise, beispielsweise mit einer Zahnradpumpe, gefördert werden.

Die trockenen Mischungskomponenten können als solche, gegebenenfalls aber auch als primär hergestellte Vorgemische in den Extruder eingegeben werden. Insbesondere kann es zweckmäßig sein das pulverförmige Wasserglas mit den Calciumionen-liefernden Feststoffkomponenten zu vermischen, bevor die Einspeisung dieser Feststoffanteile in den Extruder stattfindet. Die Herstellung der Blends erfolgt dann beispielsweise in gleichläufigen Mehrschneckenextrudern mit einer nicht beheizten Einzugszone, in die die festen und flüssigen Komponenten bevorzugt an verschiedenen Stellen zudosiert werden. Zunächst kann beispielsweise die Dosierung der Abmischung aus Wasserglas und Calciumsalz erfolgen. An der gleichen Stelle kann auch gegebenenfalls noch mitverwendetes pulverförmiges Polyvinylacetat eindosiert werden. Dahinter, vorzugsweise dicht dahinter, wird über ein Ventil die flüssige Dispersion des Polyvinylacetats — bevorzugt von oben — in den Extruder gegeben. Auch hier kann die Zugabe mittels einer Zahnradpumpe geregelt sein, um auch bei wechselndem Gegendruck eine konstante Flüssigdosierung sicherzustellen.

Die anschließende Mischstrecke sorgt für eine homogene Durchmischung der festen und flüssigen Phase. Um dabei parallel eine Aufheizung der Mischung sicherzustellen, wird der Extruder extern beheizt. Die erste Heizstrecke wählt in der Regel vergleichsweise mäßige Heiztemperaturen, die beispielsweise im Bereich von 60°C liegen können. In der zweiten Hälfte des Extruders findet dann die angestrebte Reaktion der Komponenten zusammen mit der Durchmischung des in geschmolzener Form vorliegenden Polyvinylacetats und der anorganischen Komponenten statt. Der Energieeintrag erfolgt sowohl durch die externe Heizung als auch durch die intensive mechanische Bearbeitung des Mehrstoffgutes durch die Knetelemente. Die Temperatur des Heizmediums in der zweiten Hälfte des Extruders liegt in der Regel bei Temperaturen über 100°C, z. B. im Bereich von etwa 110°C. Das im Blend vorhandene Wasser kann hier beispielsweise über einen Stutzen mit Hilfe einer Vakuumpumpe aus dem Mehrstoffgemisch abgesaugt werden. Das thermoplastische Material wird dann durch eine Lochscheibe ausgetragen, wobei in an sich bekannter Weise auf die spezielle Ausgestaltung des beziehungsweise der Extrudatstränge Einfluß genommen werden kann. Das extrudierte Material fällt primär in Form von flexiblen Bändern an, die beim Abkühlen langsam erhärten. Wie bereits angegeben können sie in an sich bekannter Weise durch Abschlaggranulation oder aber auch nach der Erhärtung zerkleinert werden.

Die Mischungsverhältnisse der Bestandteile des aufzuarbeitenden Mehrstoffgemisches:

Polyvinylacetat und Wasserglas werden erfindungsgemäß üblicherweise in Mengenverhältnissen von 70 : 30 bis 30 : 70 und vorzugsweise bis 40 : 60 eingesetzt. Die hier genannten Zahlenwerte beziehen sich dabei auf Gewichtanteile der Mischungskomponenten als Feststoff. Besonders bevorzugte Mischungsverhältnisse von Polyvinylacetat:Wasserglas können im Bereich von 60 : 40 bis 50 : 50 liegen.

Der Wassergehalt des in den Extruder eingesetzten Mehrstoffgemisches liegt in der Regel deutlich unter 50 Gew.-% — Gew.-% hier bezogen auf das Mehrstoffgemisch der nicht-wäßrigen Mischungsbestandteile. Geeignete Wassergehalte liegen beispielsweise im Bereich von etwa 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere im Bereich von etwa 8 bis 25 Gew.-%. Besonders geeignet können Wassergehalte im Bereich von etwa 12 bis 20 Gew.-% sein.

Werden in den erfindungsgemäßen Stoffmischungen Calcium-liefernde Komponenten mitverwendet, dann werden diese vorzugsweise in solchen Mengen zur Verfügung gestellt, daß im Wasserglas ein Austausch von wenigstens 10% der vorliegenden Alkalimetallionen gegen Calciumionen möglich ist. Bevorzugt sind für diese Ausgestaltung größere Mengen der Calciumionen-liefernden Komponenten, so daß Austauschwerte des Alkalimetalls gegen Calcium im Bereich von wenigstens 35% und vorzugsweise von wenigstens 50% bevorzugt sind. Der zuletzt genannte Wert von 50% stellt den Halbaustausch des Alkaligehaltes gegen Calcium dar. Entsprechende Mischungsverhältnisse können insbesondere dann wichtig sein, wenn die weiterführende Verarbeitung des abreagierten Mischgutes die Reextrudierung und nachfolgende formgebende Verarbeitung in getrennten Arbeitsschritten vorsieht. In wichtigen Ausführungsformen werden allerdings die Calciumionen-liefernden Komponenten in Mengen eingesetzt, die den Austausch des Alkalimetalls gegen Calcium oberhalb 50% bis zu 100% sicherstellen. Wichtige Bereiche für Mischungsverhältnisse von Wasserglas und Calcium-liefernden Komponenten liegen damit im Bereich von 10 bis 100% und insbesondere im Bereich von 35 bis 85% des theoretisch möglichen Austauschvermögens.

Die Verarbeitung der Mehrstoffgemische unter gleichzeitiger in-situ-Bildung der wasserunlöslichen Silikate beziehungsweise Silikatsalze im Temperaturbereich von beispielsweise 60 bis 110°C erfordert in der Regel eine Verweildauer des Mehrstoffgemisches unter Reaktionsbedingungen bis zu 10 Minuten. Deutlich kürzere Reaktionszeiten z. B. solche im Bereich von etwa 1 bis 5 Minuten können ausreichend und bevorzugt sein. Im einzelnen kann hier durch dem Fachmann bekanntes Wissen der Steuerung der Mischintensität einerseits und der Guttemperatur andererseits Einfluß auf das gewünschte Ausmaß des Reaktionsablaufes und der Gutvermischung genommen werden.

#### Abwandlung und weitere Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Lehre

In einer Abwandlung verbindet die Erfindung die bisher dargestellte technische Lehre mit vorbekanntem Wissen aus dem Gebiet thermoplastisch verarbeitbarer Wertstoffe biologischen Ursprungs. In dieser Ausführungsform ist als zusätzliche Mischungskomponente im erfindungsgemäßen Mehrstoffgemisch die Mitverwendung thermoplastifizierter Stärke — im nachfolgenden der Einfachheit halber mit "TPS" bezeichnet — vorgesehen. In dieser Ausführungsform erschließt sich die Möglichkeit, die biologische Abbaubarkeit der jeweiligen Stoffabmischungen einstellen zu können und/oder weitere wichtige Eigenschaften des Feststoffgemisches zu modifizieren. TPS wird bekanntlich als Naturprodukt von vielen Bakterien und Pilzen leicht abgebaut. Je größer der Anteil an TPS im erfindungsgemäßen Mehrstoffgemisch ist, desto schneller und leichter läßt sich entsprechend der jeweilige Blend abbauen. Auf den hier relevanten druckschriftlichen Stand der Technik sei im nachfolgenden nur kurz eingegangen:

Die Entwicklung der TPS als hochmolekulare Polymerverbindung natürlichen Ursprungs beruht auf der Erkenntnis, daß native Stärke zusammen mit beschränkten Mengen an Wasser und/oder weiteren Hilfsstoffen durch einen thermomechanischen Aufschluß zum thermoplastischen Material umgewandelt werden kann, dessen Verarbeitung in konventioneller Weise, z. B. durch Spritzgußverfahren, möglich ist. Der thermomechanische Aufschluß unter Einsatz erhöhter Temperaturen und Drucke ist dabei insbesondere in konventionellen Extrudern möglich, die dem formgebenden Verarbeitungsschritt vorgeschaltet sind. Aus dem umfangreichen Schrifttum sei hier verwiesen auf die Veröffentlichung R.F.T. Stepto et al. Injection Moulding of Natural Hydrophilic Polymers in the Presence of Water, CHIMIA 41 (1987) Nr. 3, 76—81, sowie die dort zitierte Literatur. Geeignete niedermolekulare thermoplastifizierende Hilfsstoffe sind insbesondere niedere polyfunktionelle Alkohole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, 1,3-Butandiol, Di-glycerid, entsprechende Ether, aber auch Verbindungen wie Di-methylsulfoxid, Di-methylformamid, Di-methylharnstoff, Di-methylacetamid und die entsprechenden Monomethylderivate.

Weiterführende Vorschläge des Standes der Technik beschäftigen sich mit dem Versuch, thermoplastifizierte Stärke der geschilderten Art mit synthetisch gewonnenen wasserfesten Polymerverbindungen so zu vereinigen, daß die hydrophile Polymerverbindung auf Stärkebasis erhöhte Beständigkeit gegenüber hydrophilen Lösungsmitteln aufweist, gleichwohl aber substantielle Anteile des Werkstoffes — beziehungsweise der daraus hergestellten Formteile — durch die TPS gebildet werden. Aus der einschlägigen Literatur wird beispielsweise verwiesen auf die PCT—WO 90/01 043. Beschrieben ist hier die Beschichtung von hydrophilen Polymeren wie Stärke mit ausgewählten aliphatischen Polyestern, die ihrerseits insbesondere durch Bakterien oder Pilze abbaubar sind.

Einen anderen Weg — mit allerdings gleicher Zielsetzung — beschreibt die EP-A 327 505. Geschildert sind hier die Polymermischmaterialien, die aus einer Schmelze von wasserhaltiger destrukturenter Stärke und wenigstens einer im wesentlichen wasserunlöslichen synthetischen thermoplastischen Polymerverbindung gewonnen werden. Im einzelnen wird dabei wie folgt vorgegangen: Zunächst wird aus Stärke in unbehandelter oder vorbehandelter Form unter Zusatz von Hilfsstoffen durch Behandlung in einem Extruder bei erhöhten

Temperaturen und den sich dabei einstellenden erhöhten Eigendruckten TPS gewonnen und zu Granulaten aufgearbeitet. Diese Stärkegranulate werden dann in vorgegebenen Mischungsverhältnissen mit synthetischen Polymerverbindungen im Trockenzustand vermischt. Beispiele für solche thermoplastischen Polymere synthetischen Ursprungs sind unter anderem Ethylen-Vinylacetat-Copolymere. Die jeweiligen Polymergemische werden dann in konventioneller Weise auf einer Spritzgußvorrichtung bei erhöhten Temperaturen und Drucken zu Formteilen verarbeitet.

Gegenstand der DE-A 40 38 732 sind Werkstoffe und/oder Formteile auf Basis thermomechanisch aufgeschlossener Stärke in Abmischung mit synthetischen thermoplastischen Polymerverbindungen. Die Herstellung dieser polymermodifizierten Werkstoffe erfolgt derart, daß man native Stärke mit wäßrigen Polymerdispersionen der synthetischen thermoplastischen Polymerverbindung und gewünschtenfalls weiteren niedermolekularen Plastifizierungsmitteln vermischt, die Mehrstoffmischung bei erhöhten Temperaturen und Drucken unter gleichzeitiger intensiver Vermischung und/oder Verknetung dem Stärkeaufschluß unter Bildung der TPS unterwirft und gewünschtenfalls das homogenisierte Polymergemisch formgebend verarbeitet. Der über die wäßrigen Dispersionen der synthetischen Polymerverbindungen eingetragene Wasseranteil ist integraler Bestandteil des Verfahrens, der im Aufschlußverfahren zum Stärkeaufschluß eingesetzt und wirksam wird. Geeignete, wenigstens weitgehend wasserunlösliche thermoplastische synthetische Polymerverbindungen sind gemäß diesem Vorschlag beispielsweise Emulsions-(co)-Polymerisate wie Polyvinylester, Poly(meth)acrylate und/oder entsprechende Copolymere.

Die hier und im nachfolgenden dargestellte Abwandlung der zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Lehre schließt an den hier zitierten Stand der Technik und insbesondere an die Lehre der DE-A 40 38 732 und der damit verwandten Offenbarung der DE-A 41 21 211 an und verwendet die dort offenbarten Elemente zum technischen Handeln mit den zuvor dargestellten erfindungsgemäßen Maßnahmen. Zum Zwecke der Erfindungsoffenbarung wird hiermit die Offenbarung der genannten Druckschriften DE-40 38 732 und DE-41 21 211 hiermit ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Erfindungsoffenbarung gemacht.

In dieser Ausgestaltung erfaßt die erfindungsgemäße Lehre damit die Abwandlung des zuvor dargestellten Verfahrens zur Herstellung eines bei Raumtemperatur festen, bei erhöhten Temperaturen formgebend verarbeitbaren Mehrstoffgemisches auf Basis Polyvinylacetat in inniger Abmischung mit einem anorganischen, wenigstens anteilsweise wasserunlöslichen Füllstoff auf Silikatbasis derart, daß die Herstellung des Mehrstoffgemisches in Gegenwart von TPS als zusätzliche Mischungskomponente vorgenommen wird. Hierbei kann die TPS als getrennt vorgebildeter Wertstoff und/oder auch mittels in-situ-Bildung in das Mehrstoffgemisch eingearbeitet und bevorzugt wenigstens weitgehend homogen darin verteilt werden. TPS wird in dieser Ausführungsform in der Regel in Mengen bis zu etwa 50 Gew.-% — bezogen auf das fertige Mehrstoffgemisch — mitverwendet. Je größer die im Einzelfall ausgewählten Anteile an TPS im Mehrstoffgemisch bemessen werden, um so stärker werden die Produkteigenschaften in ihrer Gesamtheit durch die charakteristischen Stoffparameter der TPS bestimmt oder wenigstens mitbestimmt. Es kann in diesem Sinne wünschenswert sein die Menge an TPS im Mehrstoffgemisch beispielsweise auf den Bereich von etwa 25 bis 40 Gew.-% einzuschränken. Gleichwohl ermöglicht gerade diese Ausgestaltung der Lehre der Erfindung auch hier eine substantielle Erhöhung der Wasserfestigkeit des thermoplastisch verformbaren Wertstoffgutes, das — bezüglich seiner organischen Komponenten — biologisch verträglich ist und den Anforderungen an biologische Abbaubarkeit entspricht.

Die nachfolgenden Beispiele zeigen nähere Einzelheiten zu den unterschiedlichen Möglichkeiten der Verwirklichung dieser Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Lehre.

#### Beispiele

Zu den in den nachfolgenden Beispielen eingesetzten Chemikalien und ihrer Identifizierung im Rahmen der Lehre dieser Beispiele gilt das Folgende:

Polyvinylacetat wird in zwei unterschiedlichen Formen eingesetzt, einerseits als wäßrige Dispersion verdünnt auf einen Wasseranteil von 50 Gew.-%, zum anderen in der Form eines festen Polyvinylacetatpulvers. Im einzelnen gilt hier: Als wäßrige Dispersion wird das unter der Handelsbezeichnung "Wormalit 4239" der Firma Cordes GmbH/Neessen vertriebene Produkt verwendet, welches unter Zusatz von 10 Gew.-% Wasser verdünnt worden ist um eine Dispersion zu erhalten, die mit einer Zahnpumpe gefördert werden kann. Als festes Polyvinylacetatpulver wird das Handelsprodukt "Vinapas DSOR" der Wacker Chemie eingesetzt. Die jeweils gewünschte Erhöhung des Polyvinylacetatanteiles im Blend kann nicht alleine durch die wäßrige Dispersion erreicht werden, da dadurch eine zu große Wassermenge in den Extruder gelangt, die nicht vollständig unter Vakuum abgezogen werden kann und damit die Qualität des Blends verschlechtert, wenn sie im Blend verbleibt. Andererseits ist es auch nicht möglich, ausschließlich das Polyvinylacetatpulver zu verwenden, da für die im Extruder ablaufende Reaktion und den Aufschluß des Wasserglases die Gegenwart hinreichender Mengen an Wasser unbedingt erforderlich ist. Das Wasserglas wird in den Beispielen nicht als wäßrige Lösung sondern als trockenes Pulver eingesetzt. Das hier verwendete Produkt ist das von der Anmelderin unter der Handelsbezeichnung "Portil A" vertriebene Material mit dem Modul ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ) von 2.

Werden Calciumverbindungen, insbesondere Calciumsalze mitverwendet, so werden sie in der Regel zur Einspeisung in den Extruder unter das Portil A gemischt. Das entsprechende Chlorid  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ist zu hygroskopisch, um als Feststoff dosiert zu werden. Es wird der Polyvinylacetatdispersion zugegeben und so über die Flüssigdosierung in den Extruder dosiert.

#### Beispiel 1

Die Herstellung des Blends erfolgt in einem gleichläufigen Zweischnellenextruder Continua C 37 der Firma



Werner und Pfeleiderer. Der Schneckendurchmesser beträgt 37 mm, die Länge 26 D, das Drehmoment je Welle 90 Nm und die Antriebsleistung 9,5 kW. In die nicht beheizte Einzugszone werden die festen und flüssigen Komponenten ungemischt an verschiedenen Stellen zudosiert. Zunächst erfolgt die Dosierung der Feststoffe. Das feste pulverförmige Gemisch aus Wasserglas und Calciumverbindung wird über eine Schenkdosierwaage, die es ermöglicht, unabhängig von den Korngrößen und der Füllhöhe in der Dosiereinrichtung konstante Massen zu dosieren, in den Extruder gegeben. Das gegebenenfalls mitverwendete pulverförmige Polyvinylacetat wird an gleicher Stelle über eine zuvor geeichte K-Tron Dosierschnecke zugegeben. Direkt dahinter wird über ein Ventil die flüssige Dispersion des Polyvinylacetats von oben in den Extruder gegeben. Die Flüssigdosierung erfolgt ebenfalls über die Schenkdosiereinrichtung, die eine Zahnradschnecke regelt, um auch bei wechselndem Gegendruck eine konstante Flüssigdosierung zu erreichen. Die anschließende Mischstrecke sorgt für eine homogene Durchmischung der festen und flüssigen Phase(n). Um parallel eine Aufheizung der Mischung zu erzielen, wird der Extruder auf der Länge 5 D bis 12 D extern beheizt. Die Temperatur des Heizmediums beträgt in diesem Abschnitt 60°C. In der zweiten Hälfte des Extruders findet hauptsächlich die Reaktion der Komponenten statt, zusammen mit der Durchmischung des in geschmolzener Form vorliegenden Polyvinylacetats und des beziehungsweise der Silikat(e). Der Energieeintrag erfolgt sowohl durch die externe Heizung als auch durch die intensive mechanische Bearbeitung durch Knetelemente. Auf der Länge 13 D bis 25 D beträgt die Heizmediumtemperatur 110°C. In diesem Bereich ist es auch heiß genug, das im Blend vorhandene Wasser zu verdampfen, das dann über einen Stutzen mit Hilfe einer Vakuumpumpe abgesaugt wird. Das thermoplastische Material wird durch eine Lochscheibe mit einer Führungslänge von 5 mm, einer Breite von 50 mm und einer Höhe von 0,5 mm ausgetragen. Das Material fällt in Form von langen flexiblen Bändern an, die beim Abkühlen aushärten.

Die am Extruder einzustellenden Verfahrensparameter, die sich daraus ergebende Meßgrößen und die Rohstoffzusammensetzung sind aus der nachfolgenden Zusammenstellung ersichtlich:

Extruder:	W&P C37 (26D)		25
Durchsatz:	7,5 kg/h		
Rohstoffzusammensetzung:	Portil A.	2,76 kg/h	
	CaCO <sub>3</sub>	0,74 kg/h	30
	wäßrige Polyvinylacetatdispersion (50%)	2,00 kg/h	
	festes Polyvinylacetatpulver	2,00 kg/h	35
Blendzusammensetzung:	Silikatanteil:	42,5%	
	Polyvinylacetatanteil	46,2%	40
	Stöchiometrischer Ersatz		
	Na durch Ca:	0,5	
Heizmediumtemperatur:	1.Hälfte:	60°C	45
	2.Hälfte:	110°C	
Austrittstemperatur:	104°C		
Vakuum:	0,5 bar		50
Drehzahl:	50 UpM		
Drehmoment:	82%		
Verweilzeit:	1 bis 5 min.		55
Aussehen:	weißes Band mit leicht rauher Oberfläche, hart und wenig flexibel		
Wasserresistenz:	sehr gut		60

#### Beispiel 2

Analog den Angaben des Beispiels 1 werden erfindungsgemäße Stoffmischungen nur auf Basis von Polyvinylacetat und Wasserglas hergestellt. Der Massengehalt von PVAc wird dabei in den in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßten Beispielen 2a bis 2c im Bereich zwischen etwa 20 und 50 Gew.-% ansteigend modifiziert.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Massenströme in kg/h angegeben. Genannt sind dabei die Massenströ-

me der Feststoffdosierung. Die PVAc-Dosierung ist unterteilt in den Massenstrom der Flüssigdosierung — PVAc (fl.) — und den Massenstrom dem PVAc-Pulvers — PVAc (s). Dieser als Feststoffkomponente zugefügte PVAc-Pulveranteil wird nicht über die Schenck Microcont Dosiereinheit zugegeben, sondern über eine zuvor kalibrierte K-Tron-Schnecke.

In der nachfolgenden Tabelle werden in den nächsten Spalten Angaben zur errechneten Zusammensetzung des Blends gemacht, wobei von der Voraussetzung ausgegangen ist, daß sämtliches in der Dispersion enthaltenes Wasser über die Evakuierung abgezogen wird.

In den letzten Spalten der Tabelle werden die Eigenschaften der Blends dargestellt. Zunächst wird die Beschaffenheit des Bandes beim Austritt des Extruders charakterisiert, was mit der Extrudierbarkeit gleichbedeutend ist. Dabei kann die Qualität zwischen ++ (sehr gut) und -- (sehr schlecht) variieren. Schließlich wird das Verhalten der Blends in Wasser beschrieben. Zahlenmäßig quantifiziert sind dabei die Parameter "L" und "V". Die Definition zu V gibt den prozentualen Anteil an PVAc an, der während der Reaktion im Extruder verseift ist. Für diese Untersuchung wird der jeweilige Blend gemahlen, gegebenenfalls vorliegendes Carbonat mit Säure entfernt und daraufhin neutralisiert. Zusammen mit 10 ml einer definierten Lösung aus Diethylenglycol und KOH wird dann für eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht, um eine vollständige Verseifung zu erreichen. Nach dem Abkühlen wird mit 0,5 N HCl zurücktitriert und aus der verbrauchten Menge HCl der Verseifungsgrad bestimmt, d. h. der Anteil an PVAc, der während der Reaktion im Extruder verseift ist.

In der mit "L" überschriebenen Spalte finden sich Angaben zur Wasserunlöslichkeit des jeweiligen Blends. Zur Bestimmung dieses Parameters wird ein mengenmäßig identifiziertes Stück des jeweiligen Blends 7 h in 70°C heißem Wasser gelagert und anschließend die Masse des Rückstandes bestimmt. Die in der Tabelle unter L angegebene Prozentzahl gibt den jeweils wasserunlöslichen Anteil an.

Tabelle 1

Massenströme in kg/h				Zusammensetzung des Blends		Eigenschaften des Blends		
Bei- spiel	Portil A	PVAc (fl.)	PVAc (s)	Massen% PVAc	PVAc/PortilA(Mol)	beim Austrag	V %	L %
2 a	3,55	2,0	-	22,0	30%		83,9	23,7
2 b	3,21	2,0	1,0	38,4	68%	-	77,6	52,8
2 c	3,21	2,0	2,0	48,3	100%	-	92,0	72,2

V: Prozentualer Anteil an PVAc, der verseift ist

L: Prozentualer Anteil, der sich nicht in Wasser löst (7 h, 70°C)

Die Angaben der Tabelle zeigen, daß mit zunehmendem Massenanteil von PVAc die Wasserbeständigkeit des Blends besser wird.

In einem weiteren Beispiel (2 d) wird die Heizmitteltemperatur auf 150°C hochgesetzt, so daß der austretende Blend eine Temperatur von 134°C besitzt. Der Verseifungsgrad beträgt hier 1. Hier ist zu beobachten, daß erhöhte Temperatur die Wasserunlöslichkeit positiv beeinflusst — vergleiche Versuch 2c gegen Versuch 2d.

Tabelle 2

Massenströme in kg/h				Zusammensetzung des Blends		Eigenschaften des Blends		
Bei- spiel	Portil A	PVAc (fl.)	PVAc (s)	Massen% PVAc	PVAc/PortilA(Mol)	beim Austrag	V %	L %
2 d	3,55	2,0	2,0	45,8	90,3		100	75,6

## Beispiel 3

Die in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengefaßten Beispiele 3a bis 3e modifizieren den Ansatz durch Mitverwendung von  $\text{CaCO}_3$ , um auf diese Weise zusätzlich die Wasserfestigkeit zu verbessern — Austausch der Na-Ionen des Silikates durch Ca-Ionen. Die nachfolgende Tabelle 3 enthält dabei für jeden Ansatz auch Angaben zum stöchiometrischen Austauschgrad  $\text{Ca}/2 \text{ Na}$ . 5

Die Herstellung der jeweiligen Blends erfolgt gemäß den Angaben der Beispiele 2a bis 2c.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 3

Massenströme in kg/h

Zusammensetzung  
des Blends

Eigenschaften des Blends

Beispiel Nr.	Portil A	CaCO <sub>3</sub>	PVAc (fl.)	PVAc(s)	Massen% PVAc	PVAc/Portil A (Mol)	Ca/2 Na	beim Austrag	V %	L %
3 a	3,38	0,91	2,0	-	18,9%	31,6%	0,5	+	64,4	56,2
3 b	2,76	0,74	2,0	2,0	46,1%	116,2%	0,5	++	64,5	85,1
3 c	2,28	1,22	2,0	1,0	36,4%	93,8%	1,0	-	78,3	78,1
3 d	2,76	0,75	2,0	2,0	45,8%	116,1%	0,5		99,7	80,0
3 e	2,76	0,75	2,0	2,0	45,8%	116,1%	0,5		98,7	81,5

Das Beispiel 3a mit ca. 19% PVAc und halbstöchiometrischem Einsatz von CaCO<sub>3</sub> erweist sich als gerade noch extrudierbar. Ein höherer Massenanteil an PVAc, wie in Beispiel 3b, verbessert sowohl die Extrudierbarkeit als auch die Wasserunlöslichkeit.

Die Verwendung von stöchiometrischen CaCO<sub>3</sub>-Mengen — Versuch 3c — ergibt gegenüber dem halbstöchio-

metrischen Einsatz gemäß Versuch 3b keine Verbesserung der Wasserfestigkeit. Der Versuch 3d arbeitet mit einer Produktauslaßtemperatur von 119°C, der Versuch 3e mit einer Produktauslaßtemperatur von 134°C.

#### Beispiel 4

In dem nachfolgenden Versuch werden die Na-Ionen des Wasserglases quantitativ stöchiometrisch durch Ca-Ionen mittels Einsatz von  $\text{Ca(OH)}_2$  ausgetauscht. Die Produktaustrittstemperatur am Extruder beträgt 104°C. Die nachfolgenden Tabelle 4 faßt die Arbeitsbedingungen zusammen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 4

Massenströme in kg/h				Zusammensetzung des Blends			Eigenschaften des Blends			
Nr.	Beispiel	Portil A	Ca(OH) <sub>2</sub>	PVAc (fl.)	PVAc(s)	Massen%	PVAc/Por-	Ca/2 Na	beim	in Wasser
						PVAc	til A (Mol)		Austrag	
4 a		2,15	0,85	2,0	1,0	40,0%	99,4	1,0	++	+

Beispiel 5

In den Ansätzen der Beispiele 5a und 5b werden Abmischungen von PVAc, Wasserglas (Portil A) und Calciumsulfat (CaSO<sub>4</sub>) der gemeinsamen Verarbeitung im Sinne der vorherigen Beispiele unterworfen. Die Produkte nach diesen Beispielen 5a und 5b besitzen einen hohen PVAc-Anteil. Sie lassen sich gut

extrudieren und weisen gute Wasserresistenz auf. Die Stoffansätze, die Zusammensetzung des jeweiligen Blends und die Angaben zum stöchiometrischen Verhältnis des Austausches Natrium gegen Calcium sind in der nachfolgenden Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5

5

Massenströme in kg/h

Zusammensetzung des Blends

Bei- spiel	Portila	CaSO <sub>4</sub>	PVAc (fl.)	PVAc (s)	Massen% PVAc	PVAc/ Portila (Mol)	Ca/2 Na
5 a	2,00	0,82	2,0	2,0	51,7	159,2%	0,50
5 b	2,00	1,60	2,0	2,0	45,5	159,2%	1,00

10

15

Beispiel 6

20

Im nachfolgenden werden Wertstoffgemische im Sinne der Erfindung und ihre Herstellung beschrieben, die durch Mitverwendung von thermoplastischer Stärke (TPS) modifiziert sind. Im einzelnen gilt dabei folgendes: In den ersten 4 Beispielen — Beispiel 6a bis 6d — wird dabei eine in einer getrennten Arbeitsstufe hergestellte thermoplastische Stärke "TPS 2018" mitverwendet, die gemäß den Arbeitsangaben der DE-40 38 732 aus den folgenden Komponenten durch Coextrusion hergestellt worden war:

25

Kartoffelstärke	3 kg
Wormalit 4239 (Fa. Cordes, Neesen)	2 kg
Glycerin	1 kg

30

Zu den Verfahrensbedingungen der Herstellung einer solchen TPS im einzelnen wird auf die zitierte Veröffentlichung der DE-40 38 732 verwiesen.

Zur Herstellung der TPS-haltigen Blends im Sinne der Erfindung wird dabei in den nachfolgenden Beispielen 6a bis 6d von dem erfindungsgemäßen Produkt gemäß Beispiel 3b ausgegangen und dieses Material in wechselnden Abmischungsverhältnissen mit der TPS 2018 im Extruder vermischt. Die jeweiligen Mischungsverhältnisse, die Arbeitsbedingungen im Extruder und der Stärkeanteil im Gemisch ist in der nachfolgenden Tabelle 6 zusammengefaßt.

40

Tabelle 6

Bei- spiel	TPS 2018	Masse nach Beis.3b	T-Heiz 1.	T-Heiz 2.	Dreh- moment	Drehzahl	T-Aus	Stärke- anteil im Gemisch
---------------	-------------	--------------------------	--------------	--------------	-----------------	----------	-------	---------------------------------

45

6 a	1 kg/h	5 kg/h	70°C	110°C	56%	100 Up	114°C	8,3%
6 b	2 kg/h	4 kg/h	70°C	110°C	52%	100 Up	119°C	16,6%
6 c	4 kg/h	2 kg/h	70°C	110°C	56%	100 Up	117°C	33,3%
6 d	5 kg/h	1 kg/h	70°C	110°C	58%	100 Up	120°C	42%

50

55

Zu dieser Versuchsreihe mit steigenden Stärkeanteilen im Gemisch gilt im einzelnen das Folgende: Mit zunehmendem Anteil an TPS wird das jeweilige Blend weicher und flexibler, gleichzeitig wird die Braunfärbung intensiver.

60

Zusätzlich zu den Mischungsverhältnissen der Beispiele 6a bis 6d gemäß Tabelle 6 wird ein weiterer Ansatz mit einem Mischungsverhältnis von 3 kg/h TPS 2018 und 3 kg/h des Produktes nach Beispiel 3b unter den im nachfolgenden angegebenen Arbeitsbedingungen im Extruder verarbeitet. Für alle Versuche gilt damit, daß der Gesamtdurchsatz des Stoffgemisches sich jeweils zu 6 kg/h ergänzt, während der Anteil an TPS von 1 kg/h bis auf 5 kg/h angehoben und gleichzeitig der Anteil des Mischgutes nach Beispiel 3b von ursprünglich 5 kg/h auf 1 kg/h gesenkt wird.

65

Für die Arbeitsbedingungen dieser Abmischungen im Extruder gilt im einzelnen — dargestellt an der Roh-

stoffzusammensetzung TPS 2018/Produkt nach Beispiel 3d im Massenverhältnis 1 : 1:

Extrudatherstellung nach Beispiel 6

5	Extruder:	W&P C37 (26D)		
	Durchsatz:	6 kg/h		
10	Rohstoffzusammensetzung:	TPS 2018	3 kg/h	(50%)
		Prod. nach Bsp. 3 b	3 kg/h	(50%)
15	Heizmediumtemperatur:	1.Hälfte:	70°C	
		2.Hälfte:	120°C	
	Austrittstemperatur:	119°C		
20	Vakuum:	0,9 bar		
	Drehzahl:	100 UpM		
	Drehmoment:	52%		
25	Verweilzeit:	1 bis 5 min.		
	Aussehen:	braunes Band mit leicht rauher Oberfläche, flexibel		
30	Wasserresistenz:	sehr gut		

Während die bisher geschilderten Ansätze dieses Beispiels 6 das Endprodukt jeweils aus den vorgefertigten Blends

- a) dem Polyvinylacetat/Wasserglas-Blend und
- b) dem TPS-Blend

herstellt, beschreiben die nachfolgenden Angaben des Beispiels 6e die Ausführungsform, in der die TPS nicht als vorgefertigtes Material zugefügt, sondern im erfindungsgemäßen Verfahren mittels in-situ-Bildung gewonnen und in das Gesamtgemisch eingearbeitet wird.

Es wird dabei mit einem Abmischungsverhältnis TPS/Produkt nach Beispiel 3b von 1 : 1 — jeweils 3 kg/h — im Massenstrom gearbeitet. Dabei werden aber alle Ausgangsstoffe — also auch das jeweilige Einsatzmaterial zur Ausbildung der TPS — direkt in den Extruder dosiert. Das auf diese Weise gewonnene Extrudat ist in seinen Stoffeigenschaften praktisch identisch mit dem Extrudat, das beim Einarbeiten einer getrennt vorgebildeten TPS in die erfindungsgemäßen Mehrstoffgemische gewonnen wird.

Im einzelnen gelten zur Durchführung dieser Verfahrensvariante die folgenden Verfahrensangaben und Maßzahlen:



Extrudatherstellung nach Beispiel 6e

Extruder:	W&P C37 (26D)	
Durchsatz:	6 kg/h	5
Rohstoffzusammensetzung:	Portil A	1,134 kg
	CaCO <sub>3</sub>	0,304 kg
	Vinapas D50R	0,822 kg
	Stärke	1,5 kg
	Wormalit 4239	1,74 kg
	Glycerin	0,5 kg
		15
Dosierung:	2,24 kg/h (flüssig)	
	3,76 kg/h (fest)	20
Heizmediumtemperatur:	1.Hälfte:	70°C
	2.Hälfte:	120°C
		25
Austrittstemperatur:	112°C	
Vakuum:	0,9 bar	
Drehzahl:	50 UpM oder 100 UpM	30
Drehmoment:	48%	
Verweilzeit:	1 bis 5 min.	
Aussehen:	braunes Band mit leicht rauher Oberfläche,	35
	flexibel	
Wasserresistenz:	sehr gut	40

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines bei Raumtemperatur festen, bei erhöhten Temperaturen formgebend verarbeitbaren Mehrstoffgemisches auf Basis Polyvinylacetat, das auch anteilsweise Vinylalkohol-Bausteine im Polymermolekül enthalten kann und in inniger Abmischung mit einem anorganischen, wenigstens anteilsweise wasserunlöslichen Füllstoff beziehungsweise Füllstoffgemisch vorliegt, **dadurch gekennzeichnet**, daß man zur Gewinnung eines Mehrstoffgemisches erhöhter Wasserfestigkeit ein beschränkte Mengen an Wasser enthaltendes Gemisch von Polyvinylacetat und wenigstens anteilsweise wasserlöslichem Alkalisilikat (Wasserglas) — gewünschtenfalls unter Zusatz von Calciumionenliefernden Verbindungen — bei erhöhter Temperatur und unter Einwirkung starker Scherkräfte innig vermischt, dabei wasserlösliches Alkalisilikat in wasserunlösliche Silikate beziehungsweise Calcium-Silikate umwandelt und die wäßrige Phase gewünschtenfalls wenigstens anteilig aus dem Mehrstoffgemisch abzieht. 45
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einsatzstoffe durch Behandlung in einem beheizten Extruder innig vermischt und dabei zur Abreaktion unter Bildung der wasserunlöslichen Silikatverbindungen bringt, nicht gebundenes Wasser — bevorzugt schon aus dem Extruder — abzieht und das Extrudat zum bei Raumtemperatur festen Mehrstoffgemisch abkühlt. 55
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die als Hilfsflüssigkeit benötigte wäßrige Phase in Form einer wäßrigen Polyvinylacetat-Dispersion beziehungsweise -Emulsion einbringt, während die weiteren Mischungs- beziehungsweise Reaktionskomponenten als — bevorzugt feinteiliges — Feststoffgut eingetragen werden. 60
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß auch ein Anteil des Polyvinylacetats als Feststoffgut in den Mischprozeß eingebracht wird.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Calciumionen in Form anorganischer Salze, als Calciumoxid und/oder als Calciumhydroxid in das Mischverfahren eingegeben werden. 65
6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß wasserlösliches Natriumsilikat als Wasserglas eingesetzt wird, wobei entsprechende Wassergläser mit Modulwerten (Molverhältnis SiO<sub>2</sub> : Na<sub>2</sub>O) im Bereich von 0,8 bis 4, vorzugsweise von 1,5 bis 3,0 und insbesondere von 1,7 bis 2,5,

bevorzugt sind.

7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Mischungsverhältnisse des Polyvinylacetats zum Wasserglas (Gewichtsanteile auf Feststoff bezogen) im Bereich von 70 : 30 bis 40 : 60, vorzugsweise im Bereich von 60 : 40 bis 50 : 50 eingesetzt werden.

8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Mehrstoffgemische der angegebenen Art mit einem Wassergehalt im Bereich von 8 bis 25 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich von 12 bis 20 Gew.-% in das Verfahren eingesetzt werden.

9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß gegebenenfalls mitverwendete Calciumverbindungen in solchen Mengen mitverwendet werden, daß bei der in-situ ablaufenden Abreaktion des Wasserglases mit den Calciumverbindungen ein Austausch der Alkalimetallionen gegen Calciumionen im Bereich von 10 bis 100%, insbesondere im Bereich von 35 bis 85%, stattfindet.

10. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Verarbeitung des Einsatzgemisches unter in-situ-Bildung wasserunlöslicher Silikate im Temperaturbereich von 60 bis 110°C bei Verweilzeiten des Mehrstoffgemisches im Bereich der erhöhten Temperaturen bis zu 10 Minuten, vorzugsweise für den Zeitraum von etwa 1 bis 5 Minuten, erfolgt.

11. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Extrudate im unmittelbaren Anschluß an ihre Gewinnung formgebend verarbeitet und/oder in Form eines reextrudierbaren Feststoffgutes gewonnen werden, das zum Beispiel in Granulatform ausgebildet und in einem getrennten Arbeitsschritt formgebend verarbeitbar ist.

12. Verwendung des Verfahrens nach Ansprüchen 1 bis 11 zur Gewinnung von biologisch verträglichen und bezüglich ihres organischen Anteils abbaubaren Formkörpern erhöhter Wasserfestigkeit.

13. Biologisch verträgliche und anteilsweise durch biologische Prozesse abbaubare Formkörper erhöhter Wasserfestigkeit, hergestellt nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 11.

14. Abwandlung des Verfahrens nach Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung des Mehrstoffgemisches erhöhter Wasserfestigkeit in Gegenwart von thermoplastischer Stärke (TPS) als zusätzliche Mischungskomponente vorgenommen wird, wobei die TPS als getrennt vorgebildeter Wertstoff und/oder mittels in-situ-Bildung in das Mehrstoffgemisch eingearbeitet und bevorzugt wenigstens weitgehend homogen darin verteilt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die TPS in Mengen bis etwa 50 Gew.-% — bezogen auf fertiges Mehrstoffgemisch — mitverwendet wird.

16. Verfahren nach Ansprüchen 14 und 15, dadurch gekennzeichnet, daß bei der in-situ-Bildung der TPS zusätzlich niedermolekulare Plastifizierungsmittel für die Stärke, bevorzugt niedere multifunktionelle Alkohole und/oder deren Ether in das Mehrstoffgemisch eingearbeitet werden, deren Menge insbesondere im Bereich bis etwa 50 Gew.-%, z. B. 25 bis 40 Gew.-%, — Gew.-% hier bezogen auf Trockenstärke — betragen kann.

17. Biologisch verträgliches Verbundmaterial und daraus hergestellte Formkörper mit einem Gehalt an TPS und erhöhter Wasserfestigkeit hergestellt nach dem Verfahren der Ansprüche 14 bis 16.